

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C10G 9/16		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/22588 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. August 1995 (24.08.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE95/00281 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Februar 1995 (21.02.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 05 884.5 21. Februar 1994 (21.02.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MAN- NESMANN AG [DE/DE]; Mannesmannufer 2, D-40213 Düsseldorf (DE). K.T.I. Group B.V. [NL/NL]; Bredewater 26, NL-2700 AB Zoetermeer (NL). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZIMMERMANN, Gerhard [DE/DE]; Naunhofer Strasse 14, D-04299 Leipzig (DE). ZYCHLINSKI, Wolfgang [DE/DE]; Sybelstrasse 20, D- 04318 Leipzig (DE). (74) Anwälte: MEISSNER, Peter, E. usw.; Hohenzollerndamm 89, D-14199 Berlin (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR REDUCING COKING OF HEAT EXCHANGE SURFACES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERMINDERUNG DER VERKOKUNG VON WÄRMEAUSTAUSCHFLÄCHEN (57) Abstract <p>A heat exchange surface in reactors and/or heat exchangers is disclosed for processing installations for hydrocarbons and other organic compounds at high temperatures in the gaseous phase. The metallic surfaces that come into contact with the organic substances are treated with a mixture of a silicon- and sulphur-containing product and of a dry gas stream that is inert to the silicon- and sulphur-containing product, at a temperature from 300 to 1000°C for 0.5 to 12 hours. Also disclosed is a process for producing a catalytically inactivated metallic surface in chemical reactors and/or heat exchangers.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft eine Wärmeaustauschfläche in Reaktoren und/oder Wärmeaustauschern von Anlagen zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen bei hohen Temperaturen in der Gasphase. Erfindungsgemäß sind die mit den organischen Stoffen in Kontakt kommenden metallischen Flächen mit einem Gemisch aus einem Silizium und Schwefel enthaltenden Produkt und einem trockenen, gegenüber dem Silizium und Schwefel enthaltenden Produkt inerten Gasstrom bei einer Temperatur von 300 bis 1000 °C über einen Zeitraum von 0.5 bis 12 Stunden behandelt. Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung einer katalytisch desaktivierten metallischen Oberfläche in chemischen Reaktoren und/oder Wärmetauschern.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5

10

Verfahren zur Verminderung der Verkokung von Wärmeaustauschflächen

Beschreibung

15

Die Erfindung betrifft Wärmeaustauschflächen in Reaktoren und Röhrenwärmeaustauschern von Anlagen zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen im Zusammenhang mit dem Problem der Verkokung dieser Austauschflächen.

20

Beispielsweise werden zur Herstellung von Ethylen und anderen niederen Olefinen Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische in von außen beheizten Reaktoren aus metallischen Werkstoffen thermisch gecrackt und die dabei erhaltenen heißen Crackprodukte nach Verlassen der Cracköfen in von außen mit Druckwasser als Kühlmittel betriebenen Wärmeaustauschapparaten gekühlt.

25

Die Cracköfen bestehen vorzugsweise aus chrom- und nickelhaltigen Hochtemperaturstählen, die Röhrenwärmeaustauscher vorzugsweise aus niederlegierten Stählen bzw. Kesselbaustahl. Derartige Apparate werden auch zur Herstellung anderer organischer Produkte benutzt, so z.B. bei der Erzeugung von Vinylchlorid durch Pyrolyse von 1,2-Dichlorethan.

30

Die Wirksamkeit der Arbeitsweise solcher aus metallischen Werkstoffen bestehenden Apparate hängt stark davon ab, in welchem Umfange während des Betriebes sich an deren Innenoberflächen kohlenstoffreiche Ablagerungen bilden, die nicht nur den

35

- 2 -

gewünschten Wärmeübergang behindern, sondern auch den für die Aufrechterhaltung des Durchsatzes wichtigen freien Querschnitt der verwendeten Rohre verringern können. Das ist bei den heute verwendeten Apparaten der Fall, wobei für die Abhängigkeit der Menge der abgelagerten koksartigen Produkte m von der Reaktionszeit t der in Fig. 1, Kurve A, dargestellte Verlauf typisch ist.

Nach bestimmten Betriebszeiten erreichen die auf den mit den organischen Verbindungen in Kontakt tretenden Seiten der Apparate gebildeten Ablagerungen ein solches Ausmaß (Fig. 1, zulässige Koksschichtdicke S), daß die dadurch bedingten Leistungsminderungen zu einer Außerbetriebnahme und zu aufwendigen Reinigungsprozeduren zwingen. Die Entfernung der koksartigen Ablagerungen erfolgt meist in der Weise, daß sie durch ein Gemisch aus heißem Wasserdampf und Luft vergast werden, wobei die metallischen Oberflächen wieder zum Vorschein kommen und der angestrebte Wärmefluß gewährleistet ist.

Trotz gründlicher Entfernung des abgelagerten Kokses können die erneut gebildeten Ablagerungen bereits nach relativ kurzen Betriebszeiten (z.B. nach 20 bis 60 Tagen) wieder zur Außerbetriebnahme und Entkokung zwingen. Da die angewendeten oxidativen Entkokungsprozeduren gleichzeitig eine Veränderung der Werkstoffoberflächen bedingen, sind derartige Entkokungsprozeduren stets mit einer Erhöhung der katalytischen Aktivität der Werkstoffoberflächen verbunden, welche die unerwünschte Bildung von Oberflächenkoks fördert. Mit zunehmender Zahl der Entkokungsprozeduren, denen eine entsprechende Wärmeaustauschfläche ausgesetzt wird, steigt diese katalytische Aktivität, und die Betriebszeiten zwischen zwei Entkokungen nehmen ständig ab. Dies ist aus technischer wie aus wirtschaftlicher Sicht gleichermaßen unerwünscht, weil auf diese Weise nicht nur möglichst lange stationäre Betriebszustände verhindert werden, sondern auch die effektive Anlagennutzung verringert wird und die Kosten für die Reinigungsprozedur häufiger anfallen. Man ist deshalb seit Jahren bemüht, Lösungen zu finden, die einer raschen Verkokung der Innenoberflächen von derartigen Apparaturen entgegenwirken. Zum Erreichen dieses Zieles wurde u.a. die Verhinderung der Bildung katalytisch aktiver Zentren bzw. deren Blockierung auf den Innenoberflächen der Rohre entsprechender Apparate durch Ausbildung von passivierend wirkenden Oxidschichten (z.B. US 3 919 073), die Beschichtung der inneren Rohrwände durch dünne Überzüge niedriglegierter oder nickelfreier Stähle (DE-A 3 247 568), die Erzeugung von Auflage-

oder Diffusionsschichten aus Chrom (Brown, S.M., und Albright, L.F.: ACS Symp. Ser. 32 (1976) 296), Aluminium (Frech, K.J., Hopstock, F.H., und Hutchings, D.A.: ACS Symp. Ser. 32 (1976) 197) oder Silizium (Brown, D.E., Clark, J.T.K., Foster, A.J., McCaroll, J.J., und Sims, M.L.: ACS Symp. Ser., New York, 1982, 202, 23; Bach, G., Zychlinski, W., Zimmermann, G., Kopinke, F.-D., und Anders, K.: Chem. Techn. (Leipzig) 42 (1990) 146; Ansari, A.A., Saunders, S.R.J., Bennett, M.J., Tuson, A.T., Ayres, C.F., und Steen, W.M.: Materials Science and Engineering 88 (1987) 135) und die Zugabe gas- oder dampfförmiger Additive aus schwefelhaltigen (z.B., Boone, K.: Oilgas J. 81 (1983) 93), phosphorhaltigen (Gosh, K.K., und Kunzru, D.: Ind. Engng. Chem. Res. 27 (1988) 559; US 4 835 332; US 4 842 716; US 4 900 426) und stickstoffhaltigen Verbindungen (Egiasarov, J. G., Cores, B.Ch., und Potapova, L.L.: Neftechimija [Erdölchem.] 25 (1985) 627) zum Einsatzprodukt vorgeschlagen.

Aus US 4 835 332, 4 842 716 und 4 900 426 ist es bekannt, die Bildung koksähnlicher Ablagerungen auf den Reaktorinnenoberflächen durch die Zugabe von organischen Phosphorverbindungen zu verringern, wobei die phosphororganischen Verbindungen (einschließlich Thiophosphororganika) sowohl als solche als auch als Bestandteile von speziellen Compounds eingesetzt werden können. Die Zugabe von organischen Phosphorverbindungen ist stets mit der Bildung mehr oder weniger leichtflüchtiger Phosphine verbunden, die nicht nur toxisch sind, sondern auch zur Katalysatorvergiftung in nachgeschalteten Prozessen führen können. Die Zugabe von Phosphororganika ist nur in einem begrenzten Umfange wirksam.

Über die Wirkung von Schwefelverbindungen auf die Koksbildung gibt es widersprüchliche Aussagen (vgl. z.B. CS-A 180861 und Froment, G.F. in: Reviews in Chem.Eng. 6 (4) 293 (1990)).

Dennoch werden Schwefelverbindungen bis heute in der industriellen Praxis häufig dann eingesetzt, wenn schwefelfreie Kohlenwasserstoffe umgesetzt werden sollen. Für die meisten industriell verfügbaren Kohlenwasserstofffraktionen (Naphtha, Kerosin, Gasöl...) wird bei Zusatz von Schwefelverbindungen kaum eine Beeinflussung der Koksbildung beobachtet. Sie besitzen ad hoc Schwefelverbindungen als Gemischbestandteile; dennoch wird bei der Pyrolyse derartiger Kohlenwasserstofffraktionen eine mehr oder weniger ausgeprägte Bildung von koksartigen Ablagerungen beobachtet.

Das Aufbringen von oxidischen Schutzschichten, wie es u.a. in EP-A 0 110 486 vorgeschlagen wird, führte zwar zu Verbesserungen, kann aber noch nicht als zufriedenstellende Lösung angesehen werden.

5

Eine weitere Verbesserung ist durch eine Beschichtung auf der Basis von Siliconöl gegeben, das anschließend zur Herstellung einer Schutzschicht unter ganz bestimmten Bedingungen thermisch zersetzt wird (Chem. Techn. (Leipzig) 42 (1990) 146). Das Verfahren ist ebenso wie die Erzeugung von laserinduzierten SiO₂-

10

Oberflächenschichten relativ aufwendig, und die dabei erzeugten SiO₂-Schichten sind bei einem Temperaturwechsel im Bereich zwischen 750 und 1100 °C (Rohraußenwandtemperatur) nicht stabil. Das trifft auch auf jene passivierte Schichten zu, die nach dem von British Petroleum Co. Ltd. beschriebenen Silica-Coating erhalten werden (ACS Symp. Ser., New York, 1982, 202, 23 - 43; vgl. hierzu Chem. Techn. (Leipzig) 42 (1990) 146 ff).

15

Schließlich ist noch auf die versuchte Verwendung von Rohren aus Stahllegierungen zu verweisen, deren innere Oberfläche durch dünne Überzüge aus niedriglegierten oder nickelfreien Stählen belegt sind (DE-A 3 247 568). Es gilt als erwiesen, daß bei einer solchen Plattierung Aufwand und Ergebnis in keinem vertretbaren Verhältnis stehen.

20

Sieht man von der Verringerung der Koksbildung durch Zugabe von phosphor- und/oder schwefelhaltigen Additiven zu Pyrolyseeinsatzprodukten ab, so ist allen bisher beschriebenen Lösungsvorschlägen gemeinsam, daß sie praktisch nur in Neuanlagen oder bei einer Neuberohrung erfolgen können, nicht aber in bereits genutzten Anlagen.

25

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue verbesserte Wärmeaustaschflächen vorzuschlagen, sowie ein Verfahren zur Verminderung der Verkokung bereitzustellen, mit dem die entsprechenden Apparate (Ausrüstungen) einer bereits komplett installierten Anlage sowohl vor deren erstmaliger Inbetriebnahme als auch nach jeder Entkokung so behandelt werden können.

30

Erfindungsgemäß ist die Wärmeaustauschfläche in Reaktoren und/oder Wärmeaustauschern von Anlagen zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen bei hohen Temperaturen in der Gasphase dadurch gekennzeichnet, daß die mit den organischen Stoffen in Kontakt kommenden metallischen Flächen mit einem Gemisch aus einem Silizium und Schwefel enthaltenden Produkt und einem trockenen, gegenüber dem Silizium und Schwefel enthaltenden Produkt inerten Gasstrom, bei einer Temperatur von 300 bis 1000 °C über einen Zeitraum von 0,5 bis 12 Stunden behandelt sind.

Dabei ist das Silizium und Schwefel enthaltende Produkt ausgewählt unter (1) einer oder mehreren Silizium und Schwefel enthaltenden flüchtigen Verbindungen, (2) einem Gemisch von siliziumhaltigen flüchtigen Verbindungen und einem Gemisch von schwefelhaltigen flüchtigen Verbindungen und (3) einem Gemisch von Silizium und Schwefel enthaltenden flüchtigen Verbindungen und flüchtigen siliziumhaltigen und/oder flüchtigen schwefelhaltigen Verbindungen, wobei das Atomverhältnis von Silizium und Schwefel bei (1), (2) oder (3) jeweils 5:1 bis 1:1 beträgt. Besonders vorteilhafte Verbindungen sind dabei Trimethylsilylmercaptan, Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid und Bis-Trimethylsilylsulfid und deren Gemische.

Wenn die erfindungsgemäß behandelte Wärmeaustauschfläche die metallische Rohrrinnenfläche eines Rohrreaktors ist, beträgt die Behandlungstemperatur 800 bis 1000 °C. Wenn die erfindungsgemäß behandelte Wärmeaustauschfläche die metallische Rohrrinnenfläche eines dem Rohrreaktor nachgeschalteten Wärmeaustauschers ist, beträgt die Behandlungstemperatur 300 bis 750 °C. Bei einem nachgeschalteten Wärmeaustauscher kann allerdings örtlich auch eine noch höhere Temperatur auftreten. So kann die Temperatur an der Aufprallplatte am Eingang des Wärmetauschers in bestimmten Fällen auch über 800 °C betragen, zum Beispiel 875 °C. Normalerweise liegt sie jedoch im oben angegebenen Bereich.

Die Behandlungszeit beträgt, wie oben bereits ausgeführt, im allgemeinen 0,5 bis 12 Stunden. Bei einer Behandlungszeit von weniger als 0,5 Stunden ist der auftretende Effekt zu gering, als daß eine dauerhafte Wirkung erkennbar wäre. Zeiten von mehr als 12 Stunden sind durchaus möglich, im allgemeinen jedoch unwirtschaftlich.

- 6 -

Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß man den zu Beginn jeder Inbetriebnahme von Cracköfen, deren Reaktorrohre entweder neu oder deren Rohrrinnenoberflächen von bereits abgelagerten kohlenstoffreichen Produkten befreit sind, stets beobachteten sehr starken Anstieg der Koksbildung wirksam verringern kann, wenn man vor der Erstinbetriebnahme eines Crackofens und/oder nach jeder Wiederinbetriebnahme von Cracköfen nach vorangegangener Dampf/Luft-Entkokung die Rohrrinnenoberflächen, die nach Inbetriebnahme mit den Crackprodukten in Berührung kommen, einer geeigneten Hochtemperaturbehandlung mit Silizium und Schwefel enthaltenden flüchtigen Verbindungen unterzieht. Das geschieht zweckmäßigerweise so, daß ein Gemisch aus den Silizium und Schwefel enthaltenden Verbindungen und einem inerten trockenen Trägergas, das die der Erfindung zugrundeliegenden Verbindungen aufnimmt, in einer solchen Zusammensetzung durch die Rohre eines Crackofens und des sich daran anschließenden Röhrenwärmeaustauschers geschickt wird, daß nicht nur die auf den Rohrrinnenoberflächen a priori vorhandenen und für die katalytische Koksbildung verantwortlichen katalytisch aktiven Zentren durch chemische Reaktionen in katalytisch passive Oberflächenverbindungen umgewandelt werden, sondern auch eine Anreicherung der in den erfindungsgemäßen Verbindungen enthaltenen Elemente Silizium und Schwefel in Form reaktiver Spezies in der Oberfläche der metallischen Werkstoffe stattfindet. Wenn die Umwandlung der katalytisch aktiven Zentren auf der Innenoberfläche der Rohre unter Bildung katalytisch inaktiver Oberflächenverbindungen erfolgt ist und gleichzeitig das Eindringen von silizium- und schwefelhaltigen Spezies in die Werkstoffoberfläche ein ausreichendes Ausmaß erreicht hat, kann der Crackofen nebst Röhrenwärmeaustauscher wieder in Betrieb genommen werden. Da die Rohrrinnenoberflächenschichten insbesondere mit Silizium angereichert und die katalytisch aktiven Zentren durch Aufwachsen von thermisch stabilen und katalytisch inaktiven Silizium-Schwefel-Spezies deaktiviert sind, setzt eine erneute Verkokung erst mit großer zeitlicher Verzögerung und auf einem sehr niedrigen Niveau ein (schematische Darstellung siehe Fig. 1, Kurve B). Durch diese vergleichsweise einfache Zusatzbehandlung vor einer Erstinbetriebnahme eines bereits fertig montierten Crackofens oder nach dessen üblicher Reinigung durch Entkokung mit einem Wasserdampf/Luft-Gemisch ermöglicht die vorliegende Erfindung eine erhebliche Verlängerung der Betriebszeiten von Cracköfen. Wesentlich dabei ist es, daß an den Cracköfen und Röhrenwärmeaustauschern selbst keine baulichen Veränderungen vorgenommen werden müssen und daß das Verfahren auch

- 7 -

für bereits betriebene Anlagen anwendbar ist. Aufwendige Beschichtungen vorgefertigter Rohre, die während der Montage unter teilweiser Zerstörung der Schutzschichten verschweißt werden müssen, wobei der angestrebte Effekt teilweise wieder aufgehoben wird, entfallen. Außerdem wird das Auftragen geschlossener Deckschichten, die den Wärmeübergang beeinträchtigen können, vermieden.

Es hat sich als günstig herausgestellt, ein Gemisch aus einem inerten und trockenen Trägergas, wie etwa das Kopfprodukt aus dem Demethanizer der Spaltgaszerlegungsanlage oder auch Stickstoff, und den erfindungsgemäßen Verbindungen bei der üblichen Betriebstemperatur eines Crackofens, also bei Rohrwandtemperaturen oberhalb 800 °C, und eines Röhrenwärmeaustauschers (TLE), also bei etwa 400 - 550 °C, durch das Ofensystem zu leiten, wobei das Molverhältnis der Silizium und Schwefel enthaltenden Verbindungen zum Trägergas zwischen 0.0005 und 0.03 und eine Behandlungsdauer in Abhängigkeit von der Konzentration der Silizium und Schwefel enthaltenden Verbindungen zwischen 30 Minuten und 12 Stunden vorzusehen ist. Neben gleichzeitig Silizium und Schwefel enthaltenden Verbindungen können auch Gemische aus silizium- und schwefelhaltigen Verbindungen eingesetzt werden. Das Atomverhältnis des Siliziums zum Schwefel kann zwischen 5:1 und 1:1 liegen; ein bevorzugter Bereich liegt bei 1:1 bis 2:1. Der Druck des durchgeleiteten Gemisches kann den üblichen Drücken eines Crackofensystems entsprechen, also z.B. 0.5 - 20 bar betragen; ein bevorzugter Bereich liegt bei 1 - 2 bar. Als Trägergas kann auch ein anderes für das System inertes Gas verwendet werden.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand mehrerer Vergleichsbeispiele und erfindungsgemäßer Ausführungsbeispiele näher erläutert. Die Figuren 2 bis 10 beschreiben die Abhängigkeiten der Koksbildungsgeschwindigkeiten an voraktivierten Probekörpern aus Chrom-Nickel-Stahl von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan z. T. nach erfindungsgemäßen thermischen Vorbehandlungen.

Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der Menge der abgelagerten koksartigen Produkte von der Reaktionszeit t bei Apparaten des Standes der Technik,

Fig. 2 zeigt beispielhaft die Abhängigkeit der Koksbildungsgeschwindigkeit an einem voraktivierten (E = Entkokung mit Luft), aber nicht erfindungsgemäß vorbehandelten Probekörper aus Chrom-Nickel-Stahl X 8 CrNiTi 18 10 von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von reinem n-Heptan ($T_R = 715^\circ\text{C}$, $\tau = 1\text{ s}$, N_2 als Verdünnungsmittel),

Fig 3- zeigt den Einfluß von 85 ppm Dimethyldisulfid (DMS) als Zusatz zum n-Heptan auf die Koksbildungsgeschwindigkeit an einem voraktivierten, aber nicht erfindungsgemäß vorbehandelten Probekörper aus X 8 CrNiTi 18 10 von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan ($T_R = 715^\circ\text{C}$, $\tau = 1\text{ s}$, N_2 als Verdünnungsmittel).

Fig. 4 -zeigt den Einfluß von 1000 ppm Triphenylphosphinoxid (TPPO) an Stelle von Dimethyldisulfid als Zusatz zum n-Heptan auf die Koksbildungsgeschwindigkeit an einem voraktivierten, aber nicht erfindungsgemäß vorbehandelten Probekörper aus X 8 CrNiTi 18 10 von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan ($T_R = 715^\circ\text{C}$, $\tau = 1\text{ s}$, N_2 als Verdünnungsmittel)

Fig. 5 -zeigt die Abhängigkeit der Koksbildungsgeschwindigkeit an einem voraktivierten und bereits mehrfach entkokten und erfindungsgemäß mit Trimethylsilylmethylmercaptan thermisch bei 880°C vorbehandelten Probekörper aus X 8 CrNiTi 18 10 von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan und mehrfacher Unterbrechung der Pyrolysereaktion zum Zwecke des Abbrennens von abgelagertem Koks mit Hilfe von Luft ($T_R = 715^\circ\text{C}$, $\tau = 1\text{ s}$, N_2 bzw. Wasserdampf als Verdünnungsmittel)

Fig. 6 -zeigt die Abhängigkeit der Koksbildungsgeschwindigkeit von der Versuchszeit an einem erfindungsgemäß vorbehandelten Probekörper aus unbenutztem, voraktiviertem Incoloy 800 von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan und mehrfacher Unterbrechung der Pyrolysereaktion zum Zwecke des Abbrennens von abgelagertem Koks mit Hilfe von Luft ($T_R = 750^\circ\text{C}$, $\tau = 0.6\text{ s}$, Wasserdampf als Verdünnungsmittel)

Fig. 7 - zeigt den Einfluß des zur thermischen Vorbehandlung der Probekörper aus X 8 CrNiTi 18 10 verwendeten Trägergases auf die Koksbildungsgeschwindigkeit bei der Pyrolyse von n-Heptan ($T_R = 715^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ s, N_2 als Verdünnungsgas)

Fig. 8 - beschreibt den Temperatureinfluß bei der erfindungsgemäßen Vorbehandlung der Probekörper aus X 8 CrNiTi 18 10 auf die Abhängigkeit der Koksbildungsgeschwindigkeit von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan ($T_R = 715^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ s, N_2 als Verdünnungsgas)

Fig. 9 - beschreibt den Einfluß der Vorbehandlungszeit auf die Abhängigkeit der Koksbildungsgeschwindigkeit von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan ($T_R = 715^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ s, N_2 als Verdünnungsgas)

Fig. 10 - zeigt die Abhängigkeit der Koksbildungsgeschwindigkeit an unterschiedlich vorbehandelten Probekörpern aus X 8CrNiTi 18 10 von der Versuchszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan ($T_R = 715^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ s, N_2 als Verdünnungsmittel).

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Die Geschwindigkeiten der bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen sich an metallischen Werkstoffen abscheidenden festen, koksartigen Ablagerungen lassen sich in speziellen vertikal angeordneten und elektrisch beheizbaren Laborreaktoren messen, wenn in dem Inneren dieser Reaktoren die entsprechenden Werkstoff-Probekörper an einem dünnen Platin- oder Quarzdraht aufgehängt und mit einer Thermowaage verbunden werden (vgl. z.B. F.-D. Kopinke, G. Bach, G. Zimmermann: J. Anal.Appl. Pyrolysis 27 (1993) 45).

In einer derartigen Pyrolyseapparatur aus Quarzglas ($d_i = 20$ mm; $V_R = 13$ ml), an dem sich ein separat beheiztes Rohrsegment aus Quarzglas gleichen Durchmessers anschloß, in dem Gasraumtemperaturen simuliert werden können, die denen entsprechen, die in technischen Röhrenwärmeaustauschern zur Kühlung von Pyrolysegasen eingesetzt werden, wurde n-Heptan als Modellkohlenwasserstoff bei Temperaturen zwischen 715 und 800°C unter Bedingungen pyrolysiert, die zu einem Ethylen:Propylen-Massenverhältnis im Pyrolysegas zwischen $2,0$ und $2,7$ führten. Führt man die Pyrolysen mit Stickstoff als Verdünnungsmittel ($n_{\text{Heptan}}:n_{\text{N}_2} = 0,5$) und in

Gegenwart von Werkstoffprobekörpern durch, an denen zum Zwecke der Herbeiführung einer erhöhten katalytischen Koksbildung mehrfach durch Pyrolyse Koks abgeschieden und die anschließend durch Abbrennen des Kokes entkocht wurden, können nachfolgend absolute Koksbildungsgeschwindigkeiten r gemessen werden, die vorzugsweise im Bereich zwischen $r = 50$ und $300 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ liegen, wobei die Höhe der gemessenen Koksbildungsgeschwindigkeiten eine integrale Meßgröße ist, die bei einer definierten Crackschärfe und definierten Crackbedingungen für den jeweils vermessenen Probekörper charakteristisch ist, aber im hohen Maße auch davon abhängt, wieviel Verkokungs/Entkokungs-Zyklen der jeweilige Probekörper erfahren hat. Ein typisches Beispiel für die Abhängigkeit der Koksbildungsgeschwindigkeit an einem Probekörper aus dem Chrom-Nickel-Stahl X 8 CrNi Ti 18 10 von der Reaktionszeit bei der Pyrolyse von n-Heptan bei 780°C gibt Figuren 2 für fünf aufeinanderfolgende Verkokungs-/Entkokungs-Zyklen wieder.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

In der gleichen Apparatur und unter analogen äußeren Bedingungen, wie im Beispiel 1 beschrieben, wurde zunächst der Verlauf der Koksbildungsgeschwindigkeit an einem voraktivierten Probekörper aus X 8 CrNi Ti 18 10 bei der Pyrolyse von n-Heptan bei 715°C über eine Versuchszeit von 60 Minuten bestimmt. Danach wurde das n-Heptan als Pyrolyseeinsatzprodukt durch eine n-Heptancharge substituiert, die 85 ppm Dimethyldisulfid, einer Verbindung, die als Koksbildungsinhibitor bekannt ist und industriell genutzt wird, enthielt.

Fig. 3 informiert über den Verlauf der dabei gemessenen Koksbildungsgeschwindigkeiten an dem verwendeten Probekörper in Abhängigkeit von der Versuchszeit, wobei ein mehrfacher Wechsel der genannten Einsatzprodukte vorgenommen wurde. Die gemessenen Unterschiede in den Koksbildungsgeschwindigkeiten bestätigen die inhibierende Wirkung von Dimethyldisulfid auf die Koksbildung an metallischen Werkstoffoberflächen.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

In der gleichen Apparatur wie im Beispiel 1 und unter den Bedingungen wie im Beispiel beschrieben, wurde an Stelle von Dimethyldisulfid die Wirkung eines bekannten phosphorhaltigen Inhibitors (US 4 900 426) auf die Koksbildungsgeschwindigkeit bei 715°C verfolgt. In Fig. 4 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengestellt.

Es ist ersichtlich, daß ein Zusatz von 1000 ppm Triphenylphosphinoxid (der P-Gehalt ist auf den S-Gehalt der im Beispiel 2 verwendeten Verbindung normiert) zum n-Heptan dessen Koksbildungsneigung unter den angewendeten Pyrolysebedingungen nicht nachweisbar beeinflußt.

5

Beispiel 4 (erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel)

In der gleichen Apparatur, wie im Beispiel 1 beschrieben, wurde ein mehrfach voraktivierter Probekörper aus X 8 CrNi Ti 18 10 über eine Zeit von 60 Minuten mit 3l/h eines Gasstromes (Volumengeschwindigkeit $V = 25 \text{ ml/ml-min}$) von 0,005 mol Trimethylsilylmethylmercaptan in 3 l eines trockenen äquimolaren Gemisches aus Wasserstoff und Methan bei 880 °C behandelt. Der Reaktor wurde 5 Minuten mit Stickstoff bei 715 °C gespült. Anschließend wurde n-Heptan in Gegenwart von Stickstoff ($n_{\text{Heptan}}:n_{\text{N}_2} = 0,5$) bei 715 °C, wie im Beispiel 1 beschrieben, pyrolysiert und die Koksbildungsgeschwindigkeit an dem vorbehandelten Probekörper in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bestimmt (Fig. 5). Die Koksbildungsgeschwindigkeit von $r = 4 \text{ } \mu\text{g/cm}^2\cdot\text{min}$ blieb über einen Versuchszeitraum von über 18 Stunden nahezu konstant. Durch eine willkürliche Unterbrechung des Versuches wurde die Oberfläche des Probekörpers nach 8, 12 und 15 Versuchsstunden jeweils durch Abbrennen des Kokses mit Luft gereinigt. Eine Beeinträchtigung der Oberflächenpassivität trat dadurch nicht ein. Nach 18 Versuchsstunden wurde der als Verdünnungsmittel verwendete Stickstoff durch Wasserdampf ersetzt und der Versuch über weitere 24 Stunden fortgesetzt. Die Koksbildungsgeschwindigkeit sank dabei auf Werte um $3 \mu\text{g/cm}^2\cdot\text{min}$ ab und blieb über den genannten Versuchszeitraum nahezu konstant.

Beispiel 5 (erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel)

In der gleichen Apparatur, wie im Beispiel 1 beschrieben, wurde ein Probekörper aus unbenutztem Incoloy 800, wie im Beispiel 4 angeführt, unter den dort angegebenen Bedingungen vorbehandelt und anschließend die Koksbildungsgeschwindigkeit bei der Pyrolyse von n-Heptan bei 750 °C verfolgt. Dabei wurde die Pyrolyse in Gegenwart von Wasserdampf an Stelle von Stickstoff als Verdünnungsmittel ausgeführt. In Fig. 6 sind die gemessenen Koksbildungsgeschwindigkeiten gegen die Versuchszeiten aufgetragen, wobei die Pyrolyse mehrmals unterbrochen und der Probekörper mit Luft entkocht wurde. Die Ergebnisse weisen aus, daß die Koksbildungsgeschwindigkeit über den gesamten Versuchszeitraum bei niedrigen Werten um $2,5 \text{ } \mu\text{g/cm}^2\cdot\text{min}$ liegt.

35

Beispiel 6 (erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel)

In der gleichen Apparatur, wie in Beispiel 1 beschrieben, und unter den Bedingungen des Beispiels 4 wurde der Einfluß des zur Vorbehandlung verwendeten Trägergases auf die Koksbildungsgeschwindigkeit bei der Pyrolyse von n-Heptan untersucht. An
5 Stelle eines 1:1-Gemisches von Wasserstoff und Methan wurde Wasserstoff, Methan, Stickstoff und Wasserdampf verwendet. Die Variation des zur Vorbehandlung verwendeten Trägergases zeigt, daß Wasserdampf nicht zur dauerhaften Unterdrückung der Koksbildung an mit Trimethylsilylmethylmercaptan vorbehandelten
10 Werkstoffen geeignet ist. Nach Messung vergleichbarer niedriger Anfangswerte ($r = 1,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$) stieg die Koksbildungsgeschwindigkeit kontinuierlich an und erreichte nach einer Versuchszeit von 120 Minuten bereits wieder Werte von $r = 25 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$.

In Fig. 7 sind die nach den entsprechenden Vorbehandlungen bei der n-Heptan-Pyrolyse an der Oberfläche der Probekörper gemessenen
15 Koksbildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Versuchszeit dargestellt.

Beispiel 7 (erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel)

In der unter Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurden voraktivierte Probekörper aus X 8 CrNiTi 18 10 bei vier verschiedenen Temperaturen über eine Zeitspanne von
20 jeweils 60 Minuten mit 3l/h eines äquimolaren Gasstromes aus Wasserstoff und Methan behandelt, dem 0,005 mol Trimethylsilylmethylmercaptan zugesetzt waren. Nach dieser Behandlung und Spülung des Reaktors mit Stickstoff wurden an den Probekörpern die Koksbildungsgeschwindigkeiten bei der Pyrolyse von n-Heptan in Gegenwart von Stickstoff bei 715 °C gemessen ($n_{\text{Heptan}}:n_{\text{N}_2} = 0,5$).

In Fig. 8 sind die gemessenen Koksbildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit an den bei vier verschiedenen Temperaturen mit
Trimethylsilylmethylmercaptan behandelten Probekörpern gegenübergestellt. Es ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäße Behandlung der Werkstoffoberflächen vor der
30 Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen von der Vorbehandlungstemperatur abhängig ist. Bei Vorbehandlungstemperaturen über 880 °C wird die Koksbildung dauerhaft unterdrückt.

Beispiel 8 (erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel)

In der gleichen Apparatur, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden unter analogen Bedingungen, wie sie dem Beispiel 7 zugrunde lagen, voraktivierte Probekörper aus X 8 CrNiTi 18 10 über unterschiedlich lange Zeiten mit einem

5 Trimethylsilylmethylmercaptan enthaltenden äquimolaren Gemisch aus Wasserstoff und Methan bei 900 °C vorbehandelt. Die anschließend an diesen Probekörpern bei der Pyrolyse von n-Heptan in Stickstoff bei 715 °C in Abhängigkeit von der Versuchsdauer gemessenen Koksbildungsgeschwindigkeiten sind für vier Probekörper in Fig. 9 gegenübergestellt.

10 Die Variation der Vorbehandlungsdauer zeigt, daß bei Vorbehandlungszeiten oberhalb 1h die Koksbildung gleichermaßen über lange Versuchszeiten hinweg wirksam unterdrückt wird.

Beispiel 9 (erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel)

15 In der gleichen Apparatur, wie in Beispiel 1 beschrieben, und unter den gleichen Bedingungen, wie in Beispiel 4 angegeben, wurde der Einfluß von Art und Zusammensetzung der Silizium und Schwefel enthaltenden Verbindungen bei der Vorbehandlung eines voraktivierten Probekörpers mit Hilfe eines aus jeweils 50

20 Molprozenten Wasserstoff und Methan bestehenden Trägergases auf die Koksbildungsgeschwindigkeit bei der n-Heptanpyrolyse in Stickstoff als Verdünnungsmittel untersucht.

25 Die bei einer Vorbehandlungstemperatur von 880 °C, einer Vorbehandlungsdauer von 60 Minuten und einem Anteil von 0,005 mol der Silizium und Schwefel enthaltenden Verbindung bzw. der Summe der silizium- und schwefelhaltigen Verbindungen in 3 l/h eines äquimolaren Wasserstoff-Methan-Gemisches erhaltenen Probekörper wurden nacheinander den bei der Pyrolyse entstehenden reaktiven Gasphasen ausgesetzt und die Koksbildungsgeschwindigkeiten an diesen Probekörpern in Abhängigkeit von

30 der Reaktionszeit verfolgt.

In Tabelle 1 sind die Koksbildungsgeschwindigkeiten, die an den mit unterschiedlichen Silizium- und Schwefelverbindungen vorbehandelten Probekörpern erhalten wurden, in Abhängigkeit von der Versuchsdauer dargestellt.

Es ist ersichtlich, daß das Ziel der erfindungsgemäßen Vorbehandlung nicht auf die Verwendung von gleichzeitig Silizium und Schwefel enthaltenden Verbindungen beschränkt ist; es wird vielmehr auch erreicht, wenn Silizium bzw. Schwefel enthaltende Verbindungen im Gemisch angewendet werden. Die erfindungsgemäße Vorbehandlung wird dabei über einen weiten Bereich des Atomverhältnisses von Silizium und Schwefel sichergestellt. Ein besonders vorteilhaftes Verhältnis liegt bei Si: S = 2:1 bis 1:1 vor.

Beispiel 10 (erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel)

In der gleichen Apparatur wie in Beispiel 1 und unter den analogen Bedingungen wie in Beispiel 4 wurde der Einfluß des Gehaltes an Trimethylsilylmethylmercaptan in dem zur Vorbehandlung verwendeten äquimolaren Gemisch aus Wasserstoff und Methan auf die Koksbildungsgeschwindigkeit an Probekörpern aus X 8 CrNiTi 18 10 bestimmt. Dem zur Vorbehandlung verwendeten Wasserstoff-Methan-Gemisch (3 l/h) wurden 0,002, 0,005, 0,01 und 0,02 mol Trimethylsilylmethylmercaptan zugesetzt und die Vorbehandlung jeweils mit 3 l des vorstehend angegebenen konditionierten Trärgases über einen Zeitraum von 60 Minuten bei 880 °C durchgeführt.

Die an den in Abhängigkeit von dem Trimethylsilylmethylmercaptan-Gehalt im Wasserstoff-Methan-Gemisch vorbehandelten Probekörpern bei der n-Heptan-Pyrolyse im Stickstoffstrom bei 715 °C gemessenen Koksbildungsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 2 gegenübergestellt.

Die Ergebnisse zeigten keine wesentliche Abhängigkeit der gemessenen Koksbildungsge-schwindigkeiten vom Trimethylsilylmethylmercaptan-Gehalt in dem zur Vorbehandlung eingesetzten Wasserstoff-Methan-Gemisch.

Beispiel 11 (Vergleiche und Erfindung)

In einer Laborpyrolyseapparatur gemäß Beispiel 1 wurden vier Probekörper aus X 8 CrNiTi 18 10 jeweils mit 3 l eines Wasserstoff und Methan in äquimolaren Mengen enthaltenden Gasstromes über eine Zeitspanne von 60 Minuten bei 880 °C vorbehandelt, dem jeweils 0,005 mol Tetramethylsilan (Probekörper PK 1) bzw. Dimethylsulfid (Probekörper PK 2) bzw. eines 1:1-Gemisches aus Tetramethylsilan und Dimethylsulfid (Probekörper PK 3) bzw. Trimethylsilylmethylmercaptan (Probekörper PK 4) zugesetzt waren. Es wurden somit nur die Probekörper PK 3 und

- 15 -

PK 4 erfindungsgemäß behandelt. Alle vier Probekörper wurden anschließend nacheinander der reaktiven Gasphase ausgesetzt, die bei der Pyrolyse von n-Heptan im Stickstoffstrom bei 715 °C (Verweilzeit 1 s) entsteht und die Koksbildungsgeschwindigkeiten an diesen Probekörpern in Abhängigkeit von der Dauer der Pyrolyseversuche gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 10 graphisch dargestellt. Ein Vergleich zeigt, daß nur an den erfindungsgemäß vorbehandelten Probekörpern 3 und 4 die für alle Probekörper typischen niedrigen Koksbildungsgeschwindigkeiten über lange Versuchszeiten erhalten bleiben. Aus den ermittelten Daten ist zu schließen, daß die erfindungsgemäße Vorbehandlung eine signifikante Laufzeitverlängerung gegenüber einer Fahrweise ohne Vorbehandlung oder mit einer lediglich Silizium oder Schwefel enthaltenden Verbindung ermöglicht.

Tabelle 1: Einfluß des Silizium- zu Schwefel-Verhältnisses in dem zur Vorbehandlung von voraktivierten Probekörpern aus X 8 CrNiTi 18 10 (880 °C, 60 min) eingesetzten Inertgas (Gesamtgehalt an Si-S-Additiv: 0,005 mol) auf die Koks-bildungsgeschwindigkeit r bei der n-Heptan-Pyrolyse im Stickstoffstrom

Atomverhältnis Si:S	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)
	1:1	1:1	2:1	2:1	3:1	4:1	5:1
Versuchszeit [min]	r [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$]						
10	3,0	2,9	2,8	3,0	3,5	3,8	4,8
30	3,1	3,2	3,0	3,0	4,0	4,2	5,0
50	3,0	3,0	2,9	2,8	4,0	4,4	5,5
70	3,1	3,0	3,0	3,1	4,1	4,5	5,2
90	3,2	3,3	3,1	3,2	4,2	4,7	5,8
100	3,2	3,2	3,0	3,3	4,3	4,6	5,6

Zur Vorbehandlung eingesetzte Si, S-Verbindungen:

- a) Trimethylsilylmethylmercaptan
- b) 1:1-Gemisch aus Tetramethylsilan und Dimethylsulfid
- c) Bis-trimethylsilylsulfid
- d) 2:1-Gemisch aus Tetramethylsilan und Dimethylsulfid
- e) 3:1-Gemisch aus Tetramethylsilan und Dimethylsulfid
- f) 4:1-Gemisch aus Tetramethylsilan und Dimethylsulfid
- g) 5:1-Gemisch aus Tetramethylsilan und Dimethylsulfid

Tabelle 2: Abhängigkeit der Koksbildungsgeschwindigkeit r vom Trimethylsilylmethylmercaptan-Gehalt im Inertgas der thermischen Vorbehandlung von Probekörpern aus X 8 CrNiTi 18 10 bei der *n*-Heptan-Pyrolyse im Stickstoffstrom

Versuchszeit [min]	Gehalt an Trimethylsilylmethylmercaptan im Inertgas [mol]			
	0,002	0,005	0,01	0,02
10	3,5	3,0	2,9	2,9
30	3,5	3,1	2,9	2,8
50	3,4	3,0	3,0	2,9
70	3,6	3,1	3,0	3,0
90	3,8	3,2	2,9	2,8
120	3,7	3,2	3,1	2,9

Patentansprüche

1. Wärmeaustauschfläche in Reaktoren und/oder Wärmeaustauschern von
5 Anlagen zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen und anderen organischen
Verbindungen bei hohen Temperaturen in der Gasphase,
dadurch gekennzeichnet,
daß die mit den organischen Stoffen in Kontakt kommenden metallischen
Flächen mit einem Gemisch aus einem Silizium und Schwefel enthaltenden
10 Produkt und einem trockenen, gegenüber dem Silizium und Schwefel
enthaltenden Produkt inerten Gasstrom bei einer Temperatur von 300 bis 1000
°C über einen Zeitraum von 0,5 bis 12 Stunden behandelt sind.
2. Wärmeaustauschfläche nach Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß das Silizium und Schwefel enthaltende Produkt ausgewählt ist unter (1)
einer oder mehreren Silizium und Schwefel enthaltenden flüchtigen
Verbindungen, (2) einem Gemisch von siliziumhaltigen flüchtigen Verbindungen
und einem Gemisch von schwefelhaltigen flüchtigen Verbindungen und (3)
20 einem Gemisch von Silizium und Schwefel enthaltenden flüchtigen
Verbindungen und flüchtigen siliziumhaltigen und/oder flüchtigen schwefel-
haltigen Verbindungen, wobei das Atomverhältnis von Silizium und Schwefel
jeweils 5:1 bis 1:1 beträgt.
3. Wärmeaustauschfläche nach Anspruch 1,
25 dadurch gekennzeichnet,
daß die metallische Fläche die Rohrrinnenfläche eines Rohrreaktors ist und bei
einer Temperatur von 700 bis 1000 °C, vorzugsweise 800 bis 1000 °C
behandelt ist.
4. Wärmeaustauschfläche nach Anspruch 1,
30 dadurch gekennzeichnet,
daß die metallische Fläche die Fläche eines Wärmeaustauschers ist und die
Temperatur 300 bis 750 °C beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung einer katalytisch desaktivierten metallischen Oberfläche in chemischen Reaktoren und/oder Wärmeaustauschern, dadurch gekennzeichnet,
daß die Seiten der Wärmeaustauschflächen, die mit dem Einsatzprodukt und/oder den Reaktionsprodukten in Kontakt treten, vor der ersten Inbetriebnahme und/oder nach einer durchgeführten Reinigung, bei der die metallischen Oberflächen freigelegt werden, mit einem Silizium und Schwefel enthaltenden Produkt in einem trockenen Inertgasstrom bei einer Temperatur von 300 bis 1000 °C über einen Zeitraum von 0,5 bis 12 Stunden behandelt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß das Silizium und Schwefel enthaltende Produkt ausgewählt ist unter (1) einer oder mehreren Silizium und Schwefel enthaltenden flüchtigen Verbindungen, (2) einem Gemisch von siliziumhaltigen flüchtigen Verbindungen und schwefelhaltigen flüchtigen Verbindungen und (3) einem Gemisch von Silizium und Schwefel enthaltenden flüchtigen Verbindungen und flüchtigen siliziumhaltigen und/oder flüchtigen schwefelhaltigen Verbindungen, wobei das Atomverhältnis von Silizium und Schwefel jeweils 5:1 bis 1:1 beträgt.

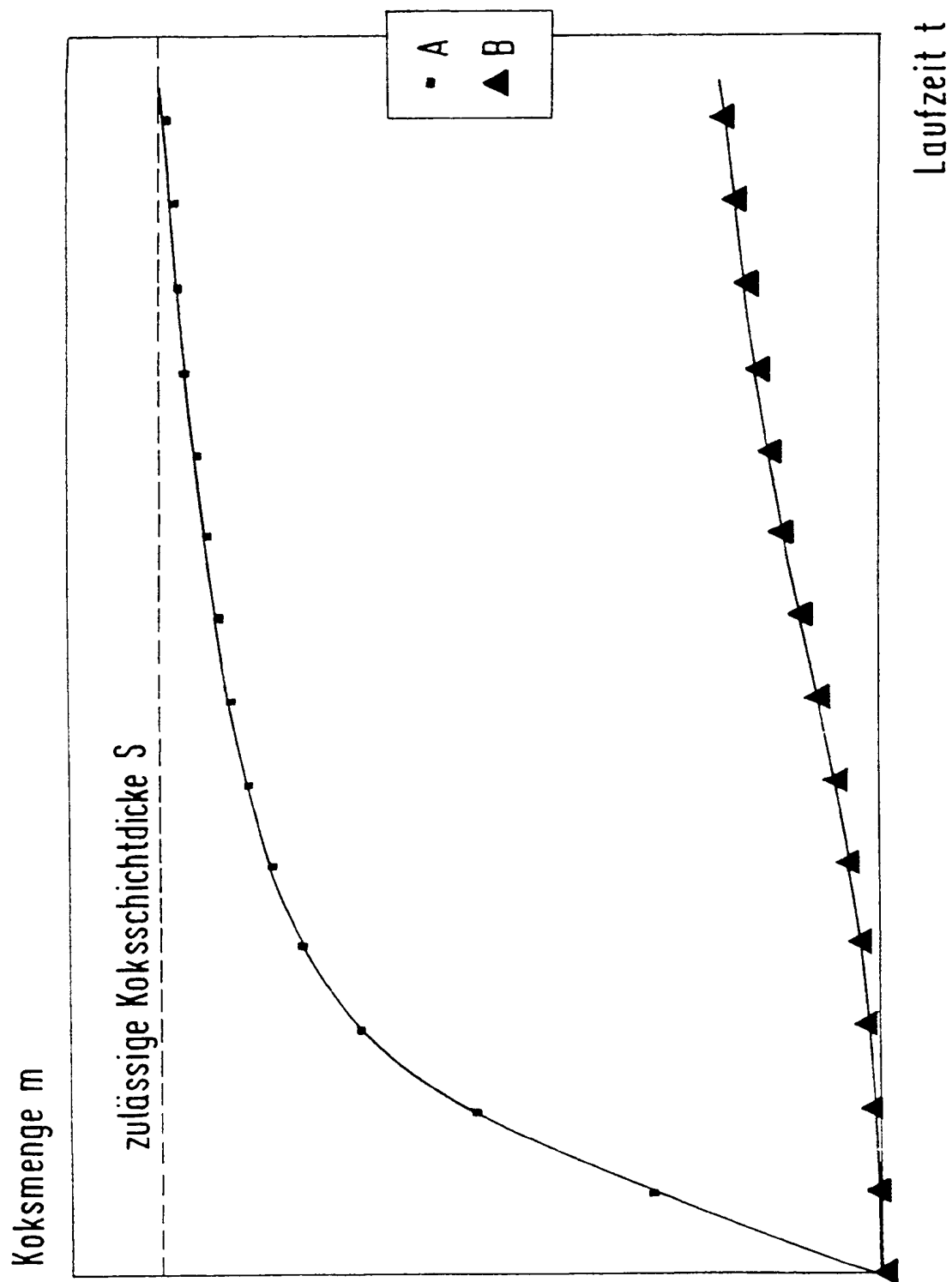
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß das Molverhältnis zwischen der Silizium und Schwefel enthaltenden Verbindung oder dem Gemisch von siliziumhaltiger und schwefelhaltiger Verbindung einerseits sowie dem Inertgas andererseits im Bereich von 0,001 bis 0,01, vorzugsweise zwischen 0,001 und 0,004 liegt.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß der Zeitraum 0,5 bis 8 Stunden, vorzugsweise 1 bis 6 Stunden beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die metallische Fläche die Rohrrinnenfläche eines Rohrreaktors ist,
insbesondere eines der Verkokung ausgesetzten Rohrreaktors, und bei einer
5 Temperatur von 700 bis 1000 °C behandelt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die metallische Fläche die Fläche eines Wärmeaustauschers ist,
10 insbesondere die Fläche eines der Verkokung ausgesetzten
Wärmeaustauschers, und die Temperatur 300 bis 750 °C beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß das aus dem Rohrreaktor austretende Gas bei Temperaturen oberhalb
500 °C dem Wärmeaustauscher zugeleitet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 5,
20 dadurch gekennzeichnet,
daß das Inertgas ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff,
Wasserstoff und Methan und Wasserstoff enthaltende Gase, vorzugsweise
Methan und Wasserstoff enthaltendes Restgas aus der Spaltgastrennung.

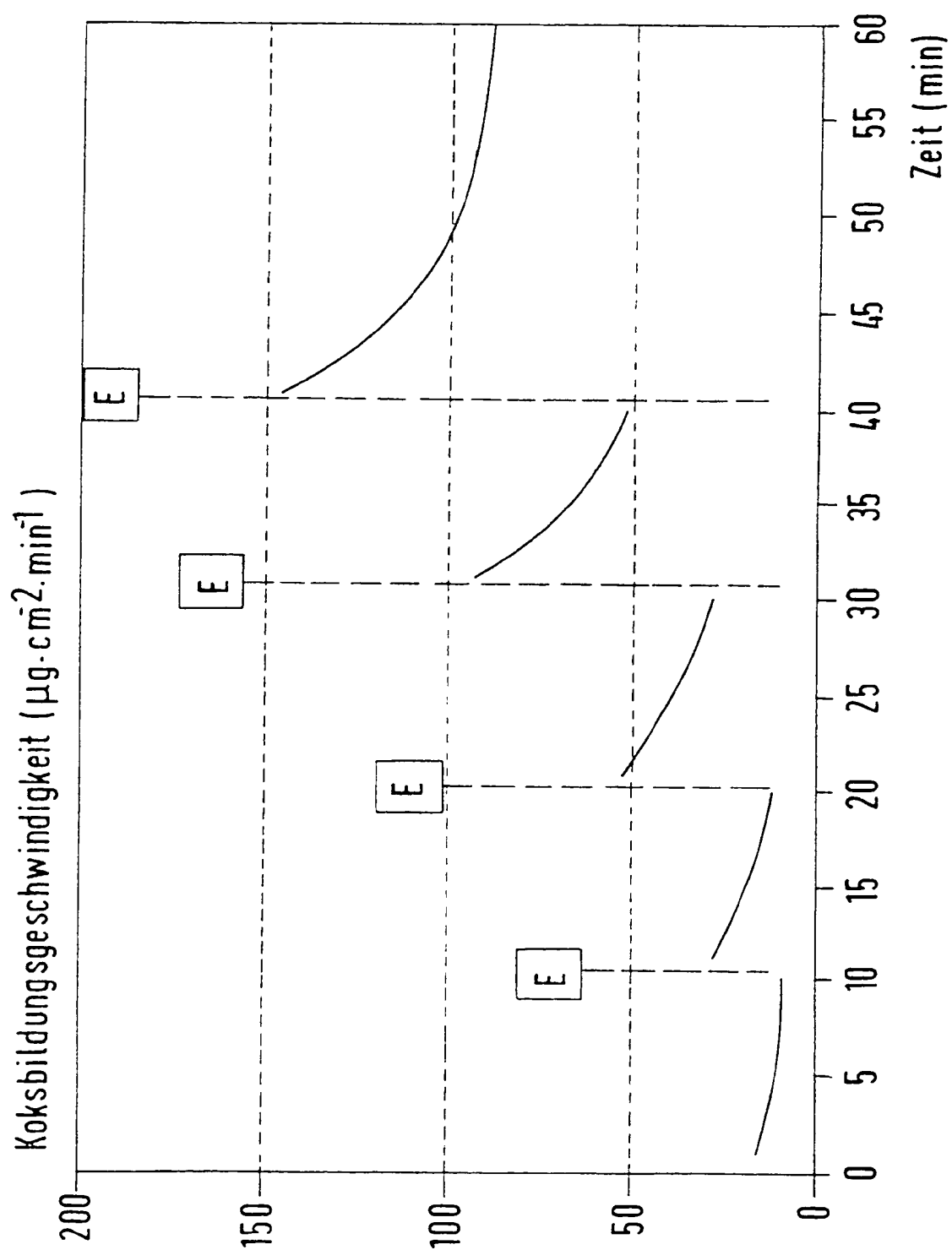
1/10

Fig.1



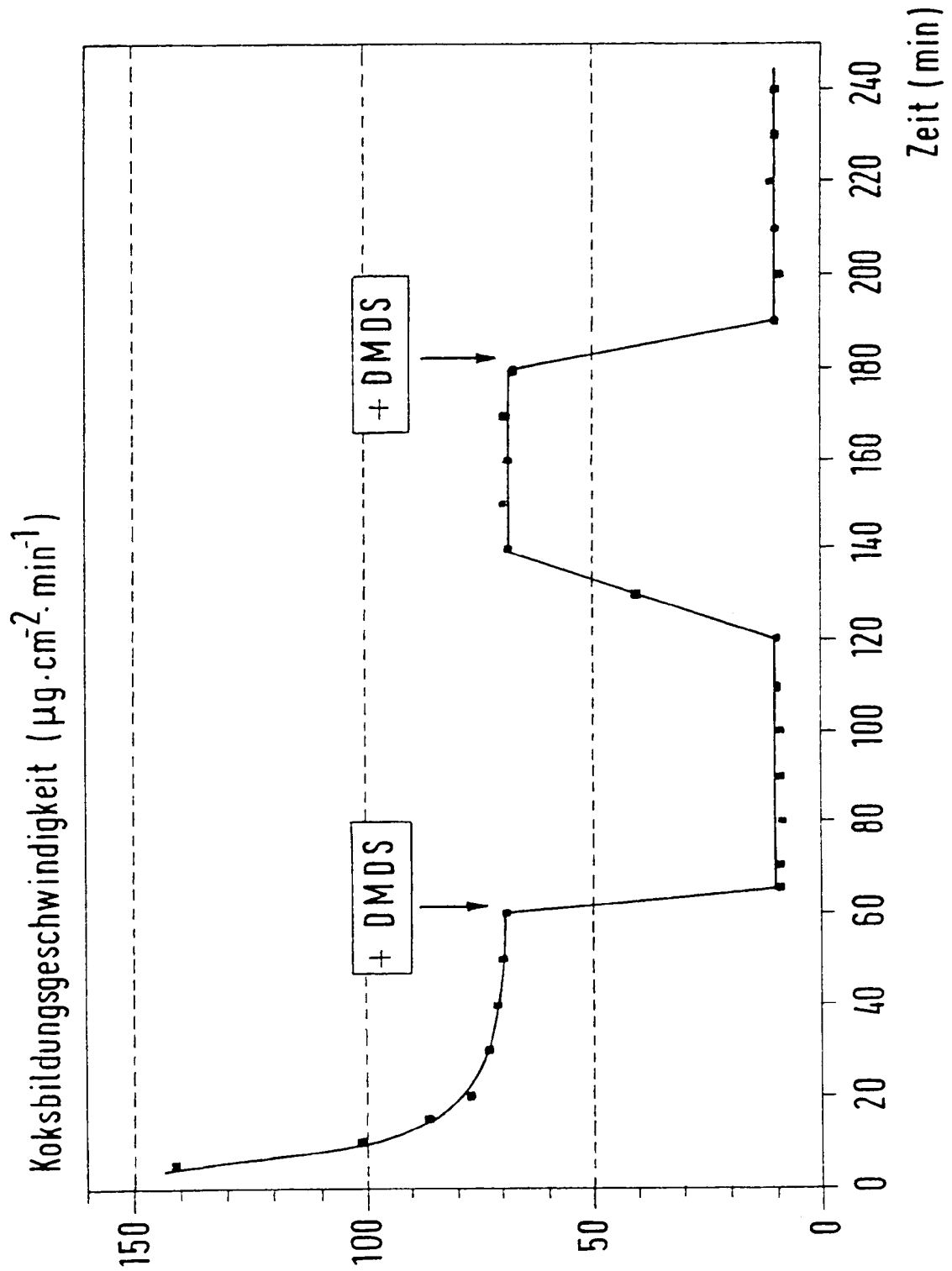
2/10

Fig.2



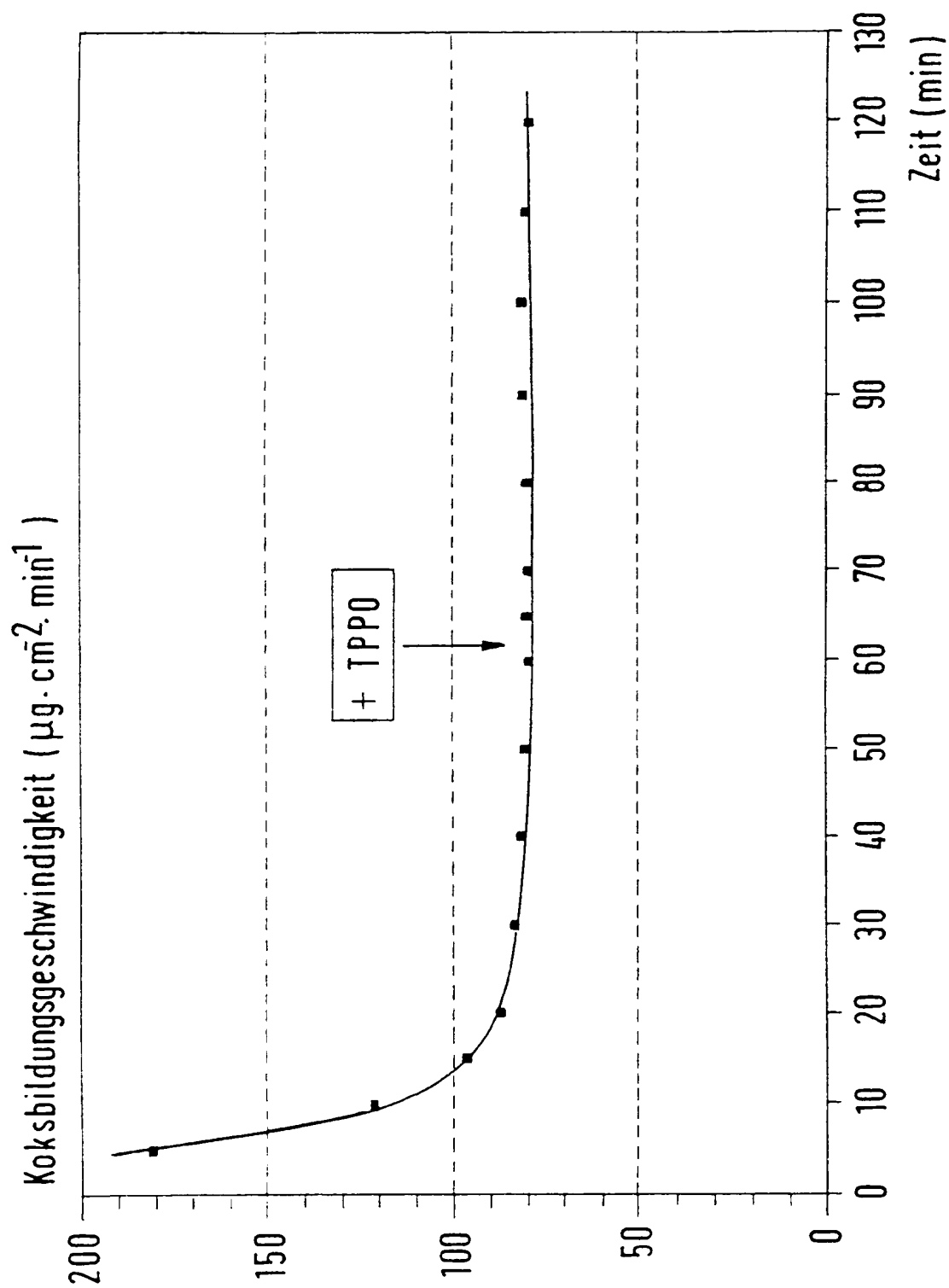
3/10

Fig.3



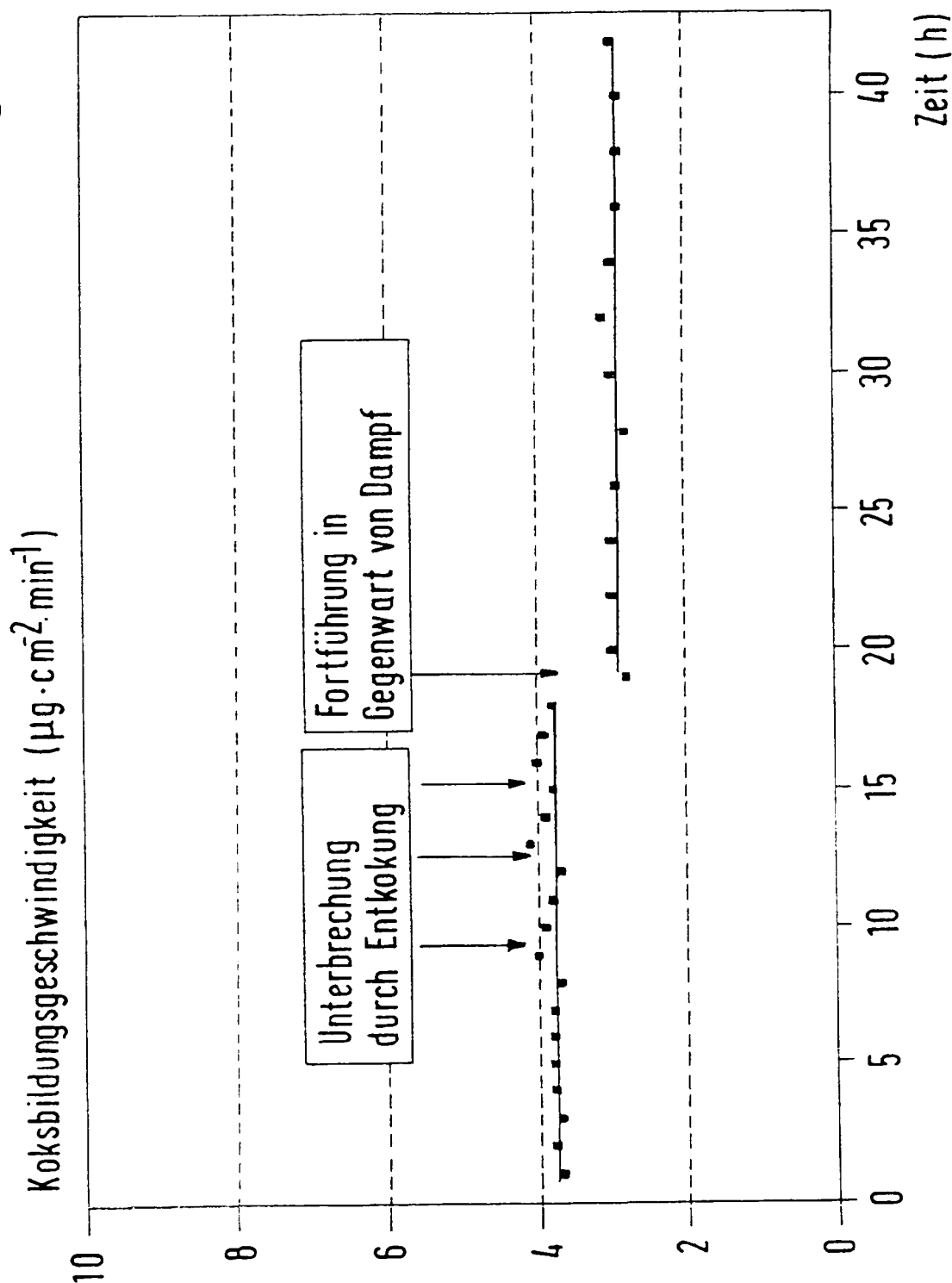
4/10

Fig.4



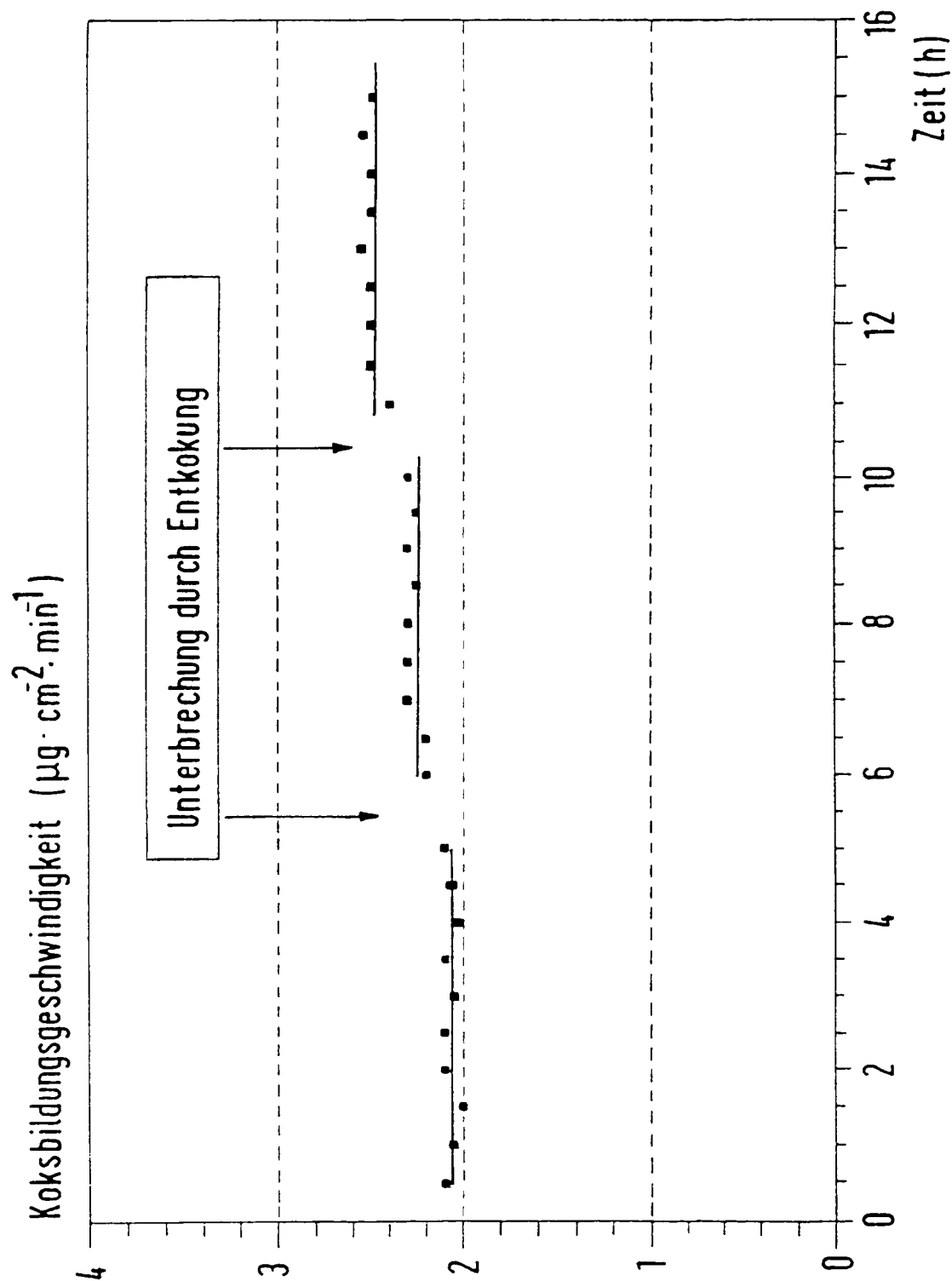
5/10

Fig.5



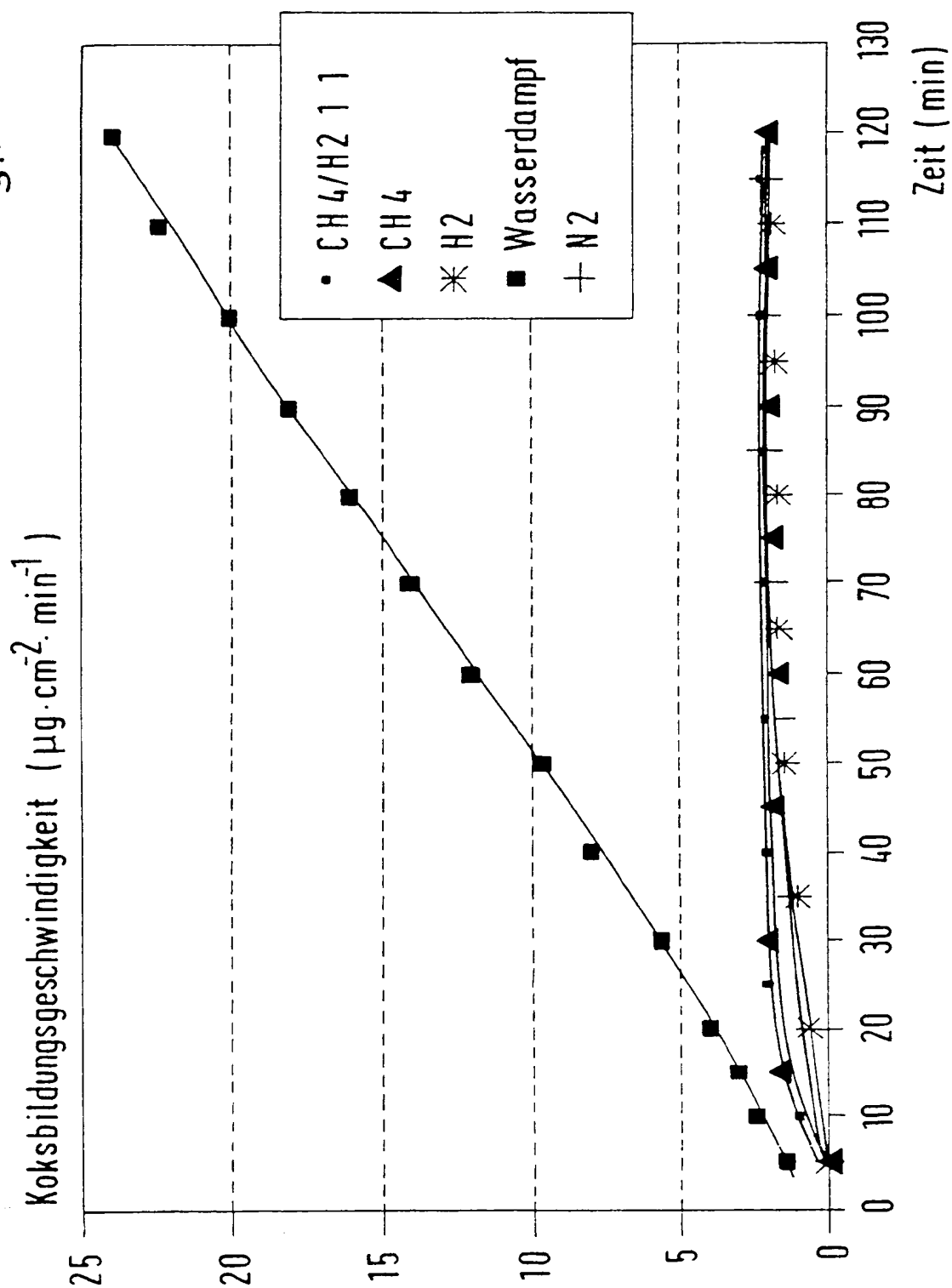
6/10

Fig.6

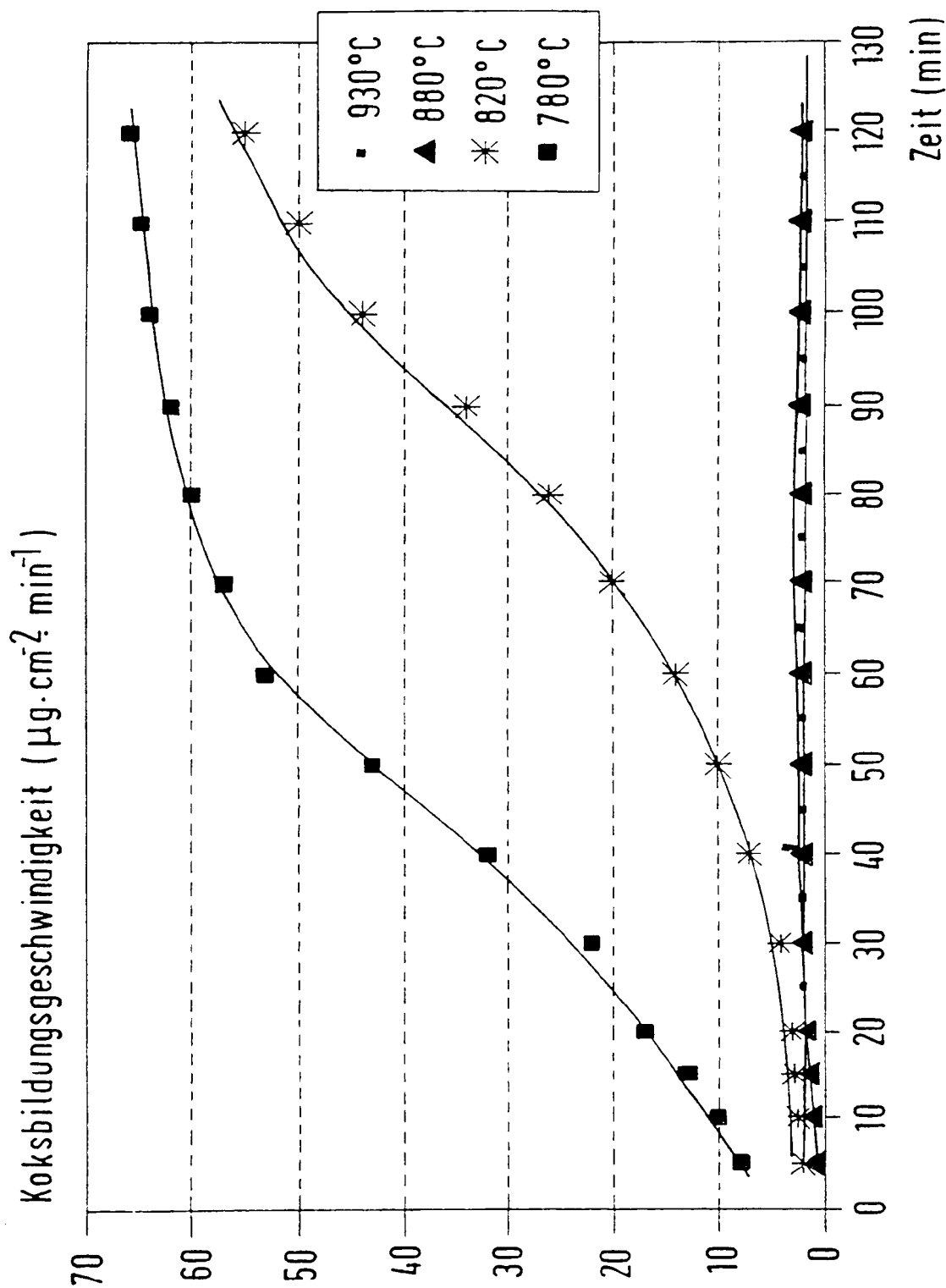


7/10

Fig.7

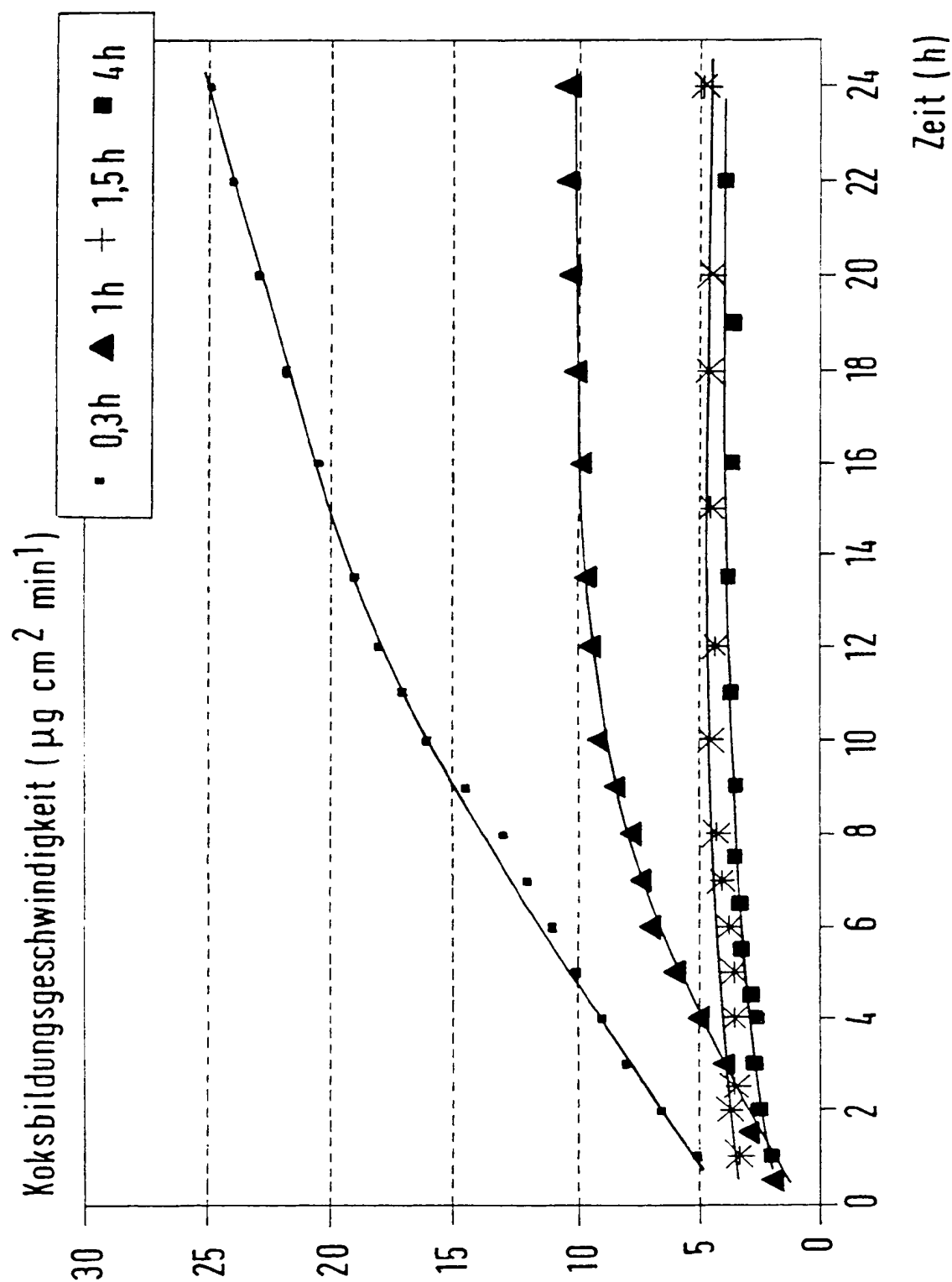


Fi



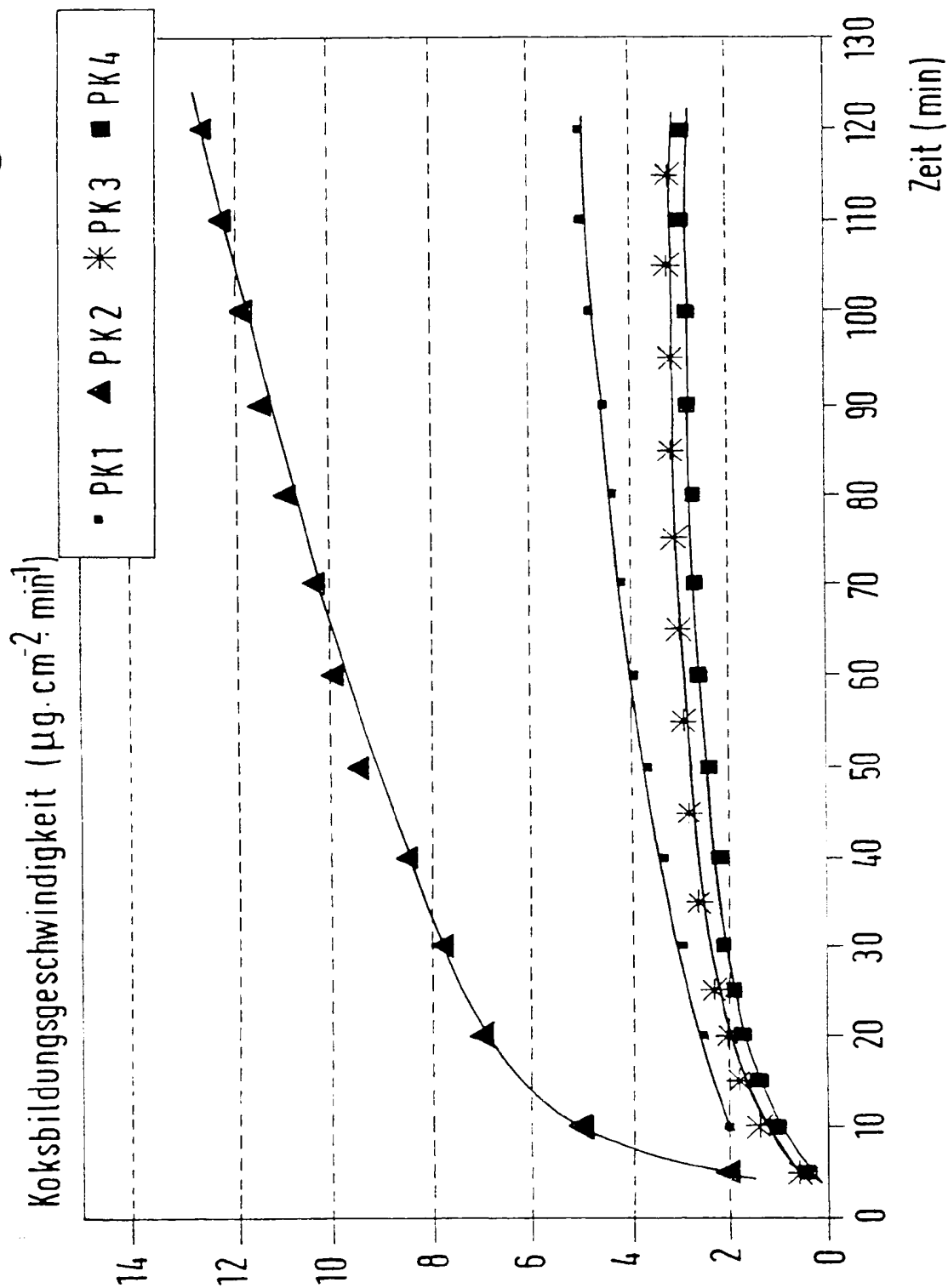
9/10

Fig.9



10/10

Fig.10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/DE 95/00281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C10G9/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 540 084 (ENECHIM AND INSTITUTO GUIDO DONEGANI) 5 May 1993 see claims 1-20 ---	1-12
A	US,A,4 410 418 (PHILLIPS PETROLEUM) 18 October 1983 see claims 1-9 ---	1-12
A	EP,A,0 269 332 (BETZ EUROPE) 1 June 1988 see claims 1-12 ---	1-12
A	DE,B,12 34 205 (METALLGESELLSCHAFT) 16 February 1967 see claims 1-3 -----	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 May 1995

Date of mailing of the international search report

21 / 0 6 / 95

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Michiels, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 95/00281

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-540084	05-05-93	US-A- 5208069	04-05-93
US-A-4410418	18-10-83	NONE	
EP-A-269332	01-06-88	US-A- 4775459	04-10-88
DE-B-1234205		NONE	

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 95/00281

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C10G9/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C10G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 540 084 (ENECHIM AND INSTITUTO GUIDO DONEGANI) 5.Mai 1993 siehe Ansprüche 1-20 ---	1-12
A	US,A,4 410 418 (PHILLIPS PETROLEUM) 18.Oktober 1983 siehe Ansprüche 1-9 ---	1-12
A	EP,A,0 269 332 (BETZ EUROPE) 1.Juni 1988 siehe Ansprüche 1-12 ---	1-12
A	DE,B,12 34 205 (METALLGESELLSCHAFT) 16.Februar 1967 siehe Ansprüche 1-3 -----	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31.Mai 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21 / 0 6 / 9 5

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patendaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Michiels, P

